

**COLOR IMAGE FORMING METHOD**

**Patent number:** JP9034074  
**Publication date:** 1997-02-07  
**Inventor:** BERGTHALLER PETER  
**Applicant:** AGFA GEVAERT AG  
**Classification:**  
- **international:** G03C7/407; G03C1/42; G03C7/00; G03C7/392  
- **european:**  
**Application number:** JP19960196967 19960709  
**Priority number(s):**

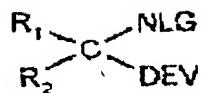
**Also published as:**

 JP9034074 (A)  
 DE19601142 (A1)

**Abstract of JP9034074**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a system capable of processing in a bath containing no developing agent and giving a sufficiently high color density and low fog.

**SOLUTION:** The color image can be formed from a silver halide material containing color couplers by executing color development in the presence of a compound represented by the formula in which each of R1 and R2 is a group necessary to form a system capable of coupling together with a carbon atom on the carbon atom; NLG is a non-desorption group incapable of being released from the C atom by hydrolysis in the course of the coupling; and DEV is a residue of a color developing agent.



---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

# Offenlegungsschrift

(10) DE 196 01 142 A 1

(51) Int. Cl. 6:  
**G 03 C 7/407**  
C 07 D 231/18  
// C07D 247/02,  
227/00, 521/00

(21) Aktenzeichen: 196 01 142.6  
(22) Anmeldetag: 15. 1. 96  
(23) Offenlegungstag: 16. 1. 97

Document 1)

(DE 196 01 142 A 1)

DE 196 01 142 A 1

(30) Innere Priorität: (32) (33) (31)

13.07.95 DE 195255003

(72) Erfinder:

Berghaller, Peter, Dr., 51467 Bergisch Gladbach, DE

(71) Anmelder:

Agfa-Gevaert AG, 51373 Leverkusen, DE

(54) Verfahren zur Erzeugung eines farbigen Bildes

(57) Ein farbiges Bild läßt sich aus einem farbkupplerhaltigen Silberhalogenidmaterial durch chromogene Entwicklung dadurch erzeugen, daß die Entwicklung in Gegenwart einer Verbindung der Formel (I) durchgeführt wird:



worin

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> zusammen mit dem C-Atom ein am C-Atom kupplungsfähiges System bilden,  
NLG eine vom C-Atom während des Kupplungsprozesses hydrolytisch nicht abspaltbare Gruppe ("Non-leaving group") und  
DEV einen Farbentwicklerrest ("Developer") bedeuten.

DE 196 01 142 A 1

## Beschreibung

Farbfotografische Bilder werden überwiegend durch bildmäßiges Belichten eines farbfotografischen Silberhalogenidmaterials, das Farbkuppler enthält, und chromogene Entwicklung erzeugt.

Dazu wird das belichtete Material mit einem Bad in Kontakt gebracht, das eine Farbentwicklersubstanz enthält, deren Oxidationsprodukt mit den Farbkupplern zu Farbstoffen kuppelt, üblicherweise zu gelben, purpurnen und blaugrünen Farbstoffen. Die Farbentwicklersubstanzen sind überlicherweise N,N-disubstituierte p-Phenyldiamine.

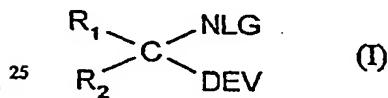
Es ist bereits vorgeschlagen worden, Farbentwicklersubstanzen in geschützter Form, z. B. in acylierter Form oder als Sulfamide dem farbfotografischen Material zuzusetzen, in einem Prozeß mit einem entwicklerfreien Bad freizusetzen und so, nach Oxidation an den belichteten Silberhalogenidkörnern, mit den Farbkupplern zur Reaktion zu bringen.

Die verkappten Entwickler kuppeln zu langsam und gestatten nicht die Herstellung von Bildern hoher Farbdichte.

Das Einlagern von Farbentwicklern in freier Form führt ebenfalls nicht zum Erfolg, da ein viel zu hoher Schleier erzeugt wird.

Aufgabe der Erfindung war, ein System bereitzustellen, das mit einem farbentwicklerfreien Bad verarbeitet werden kann und dennoch zu ausreichend hohen Farbdichten und zu niedrigem Schleier führt.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe dadurch gelöst werden kann, wenn die Verarbeitung des belichteten Silberhalogenidmaterials in Gegenwart einer Verbindung der Formel (I) durchgeführt wird:



worin  
 25  $R_1$  und  $R_2$  zusammen mit dem C-Atom ein am C-Atom kupplungsfähiges System bilden,  
 30 NLG eine vom C-Atom während des Kupplungsprozesses hydrolytisch nicht abspaltbare Gruppe ("Non-leaving group") und  
 35 DEV einen Farbentwicklerrest ("Developer") bedeuten, der gegebenenfalls eine weitere Schutzgruppe enthalten kann.

Die Verbindung der Formel (I) kann im Entwicklerbad eingesetzt oder, vorzugsweise in das Silberhalogenidmaterial eingelagert werden, insbesondere in jede kupplerhaltige Silberhalogenidermulsionsschicht.

Die Verbindungen der Formel (I) können wasser- oder öllöslich sein. Im ersten Fall werden sie dem Material aus wässriger Lösung, im zweiten Fall gelöst in einem hochsiedenden organischen Lösungsmittel zugesetzt.

Die Herstellung der Verbindungen der Formel (I) erfolgt z. B. durch Kupplung einer oxidierten Farbentwicklersubstanz mit einer Verbindung, die eine kupplungsfähige Methingruppe und an der Methingruppe einen Substituenten enthält, der nicht unter Ausbildung einer Azomethinverbindung abgespalten werden kann.

Derartige Verbindungen werden auch als "Weißkuppler" bezeichnet. Bekannte Weißkuppler entstammen den Verbindungsklassen der Pyrazolone, Pyrrole, Isoxazolone und Imidazolone.

Bevorzugte Ausführungsformen der Verbindungen der Formel (I) sind in den Unteransprüchen angegeben.  
 Beispiele für geeignet Verbindungen sind die folgenden:

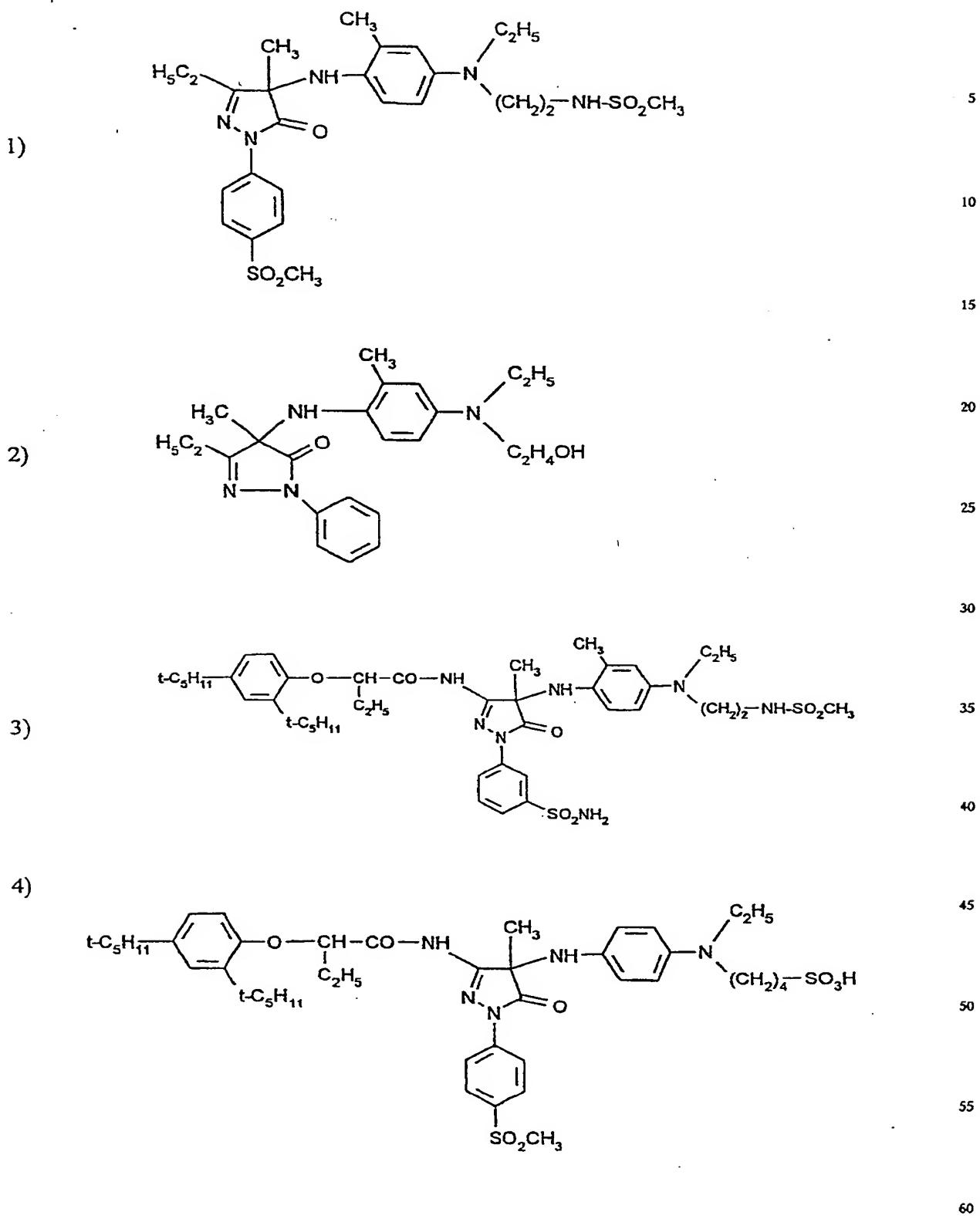
45

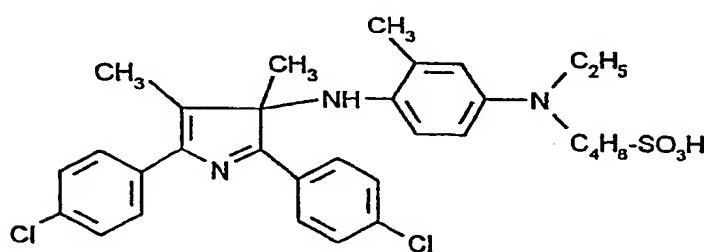
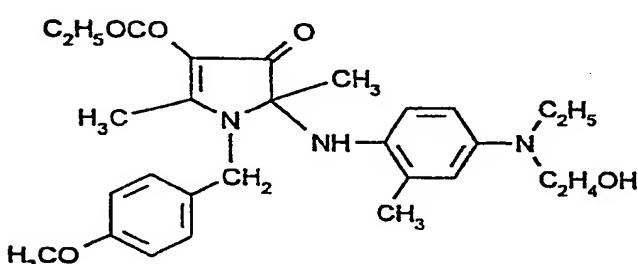
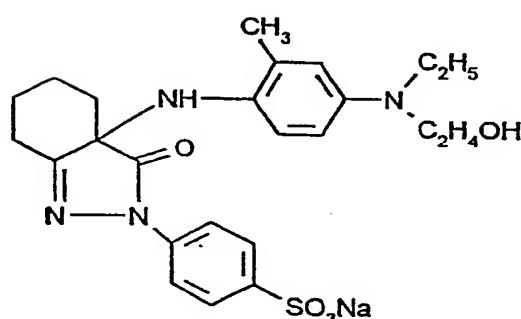
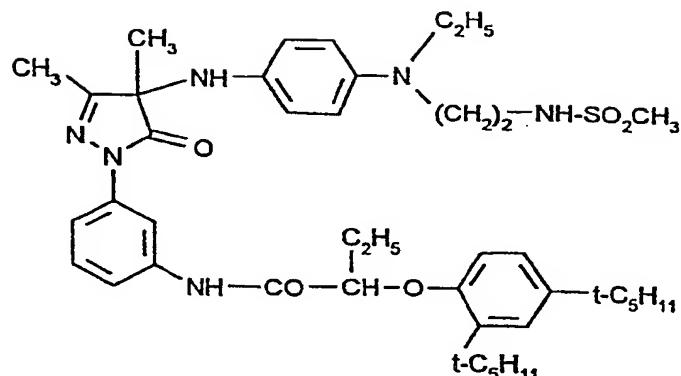
50

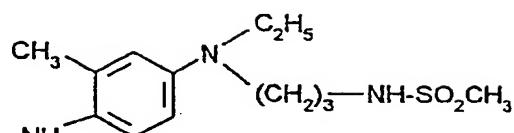
55

60

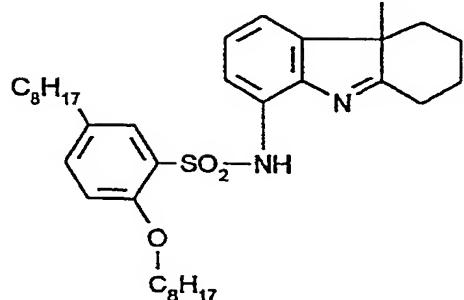
65







9)

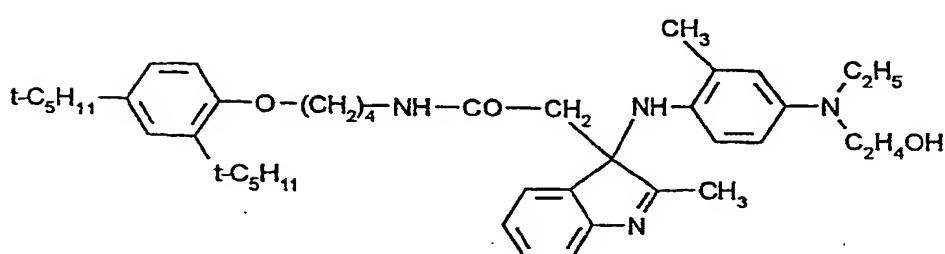


5

10

15

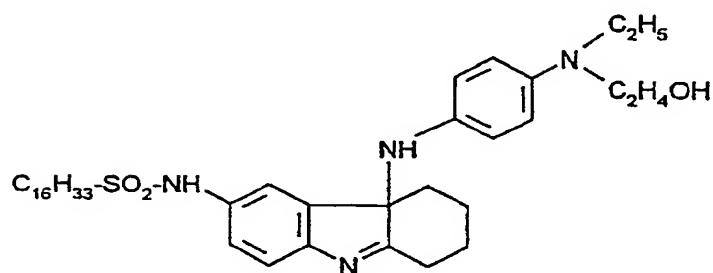
10)



25

30

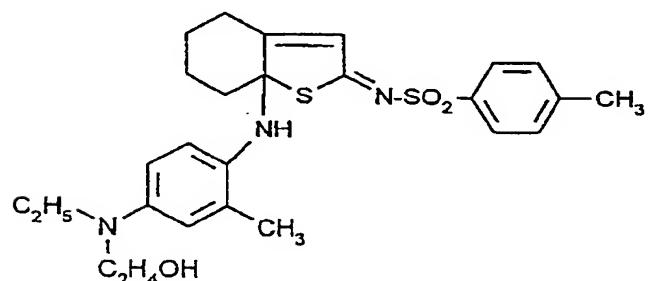
11)



40

45

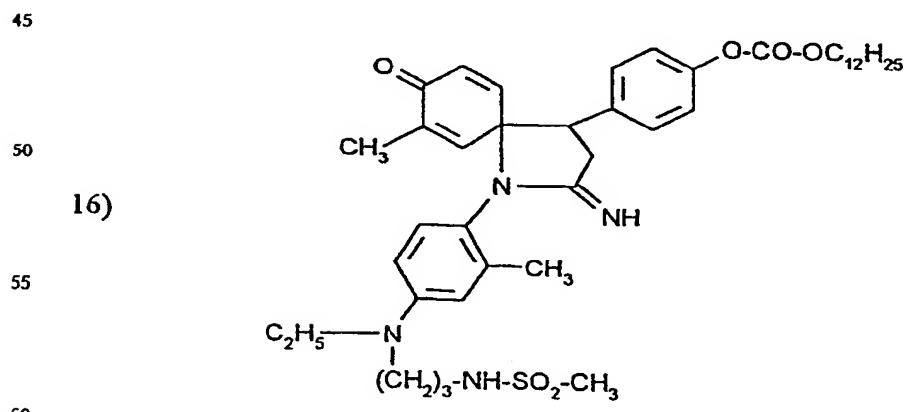
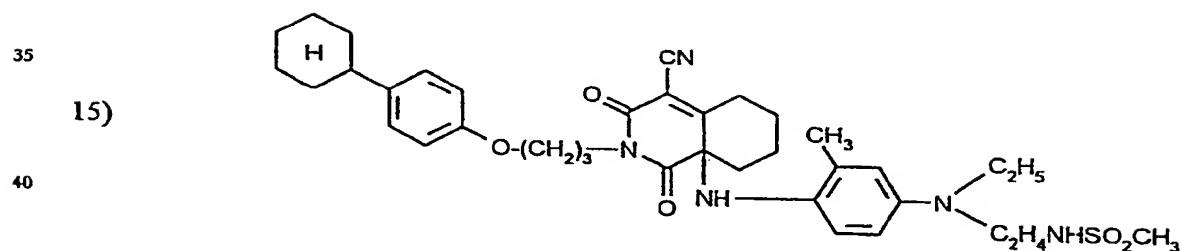
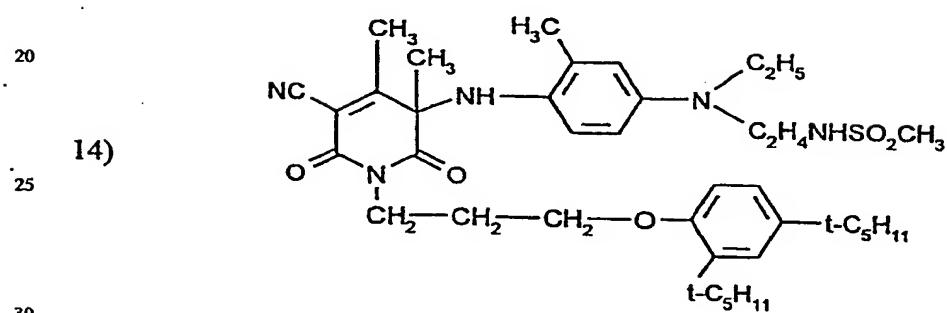
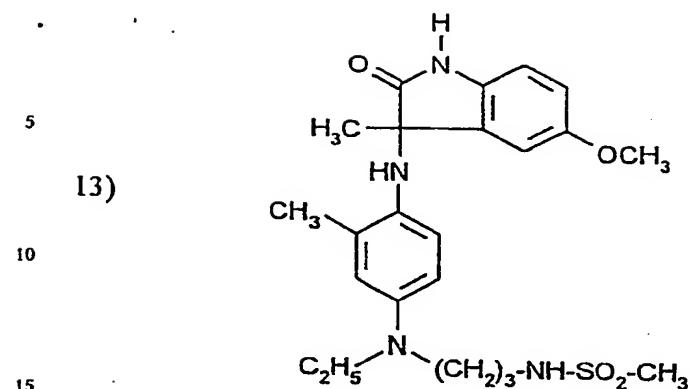
12)



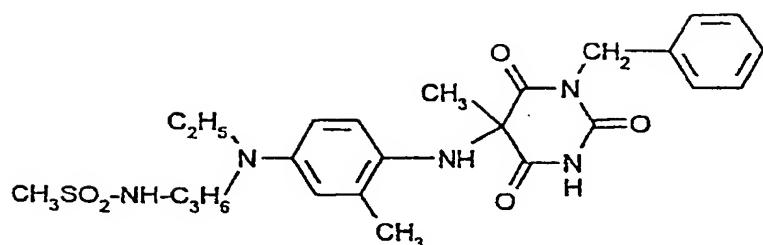
55

60

65



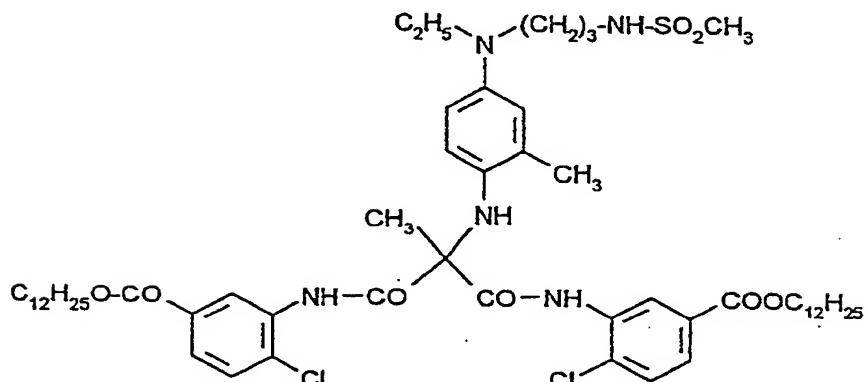
17)



5

10

18)



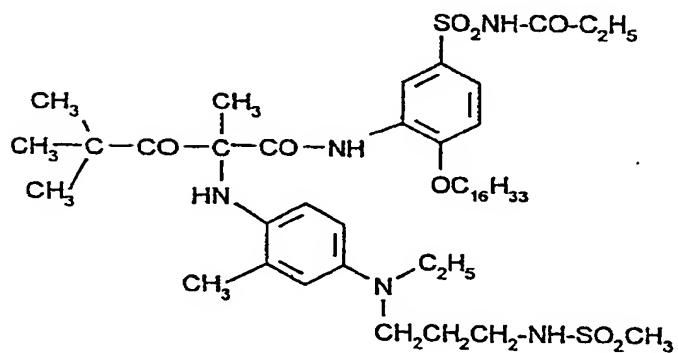
15

20

25

30

19)

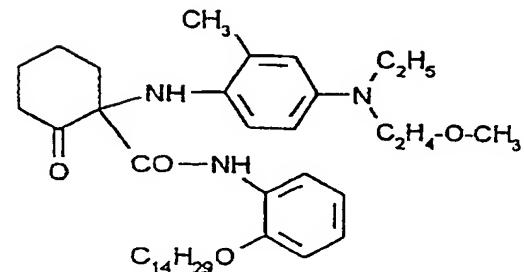


35

40

45

20)

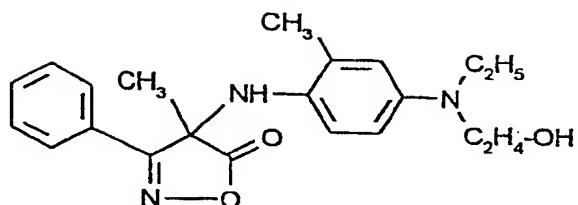


50

55

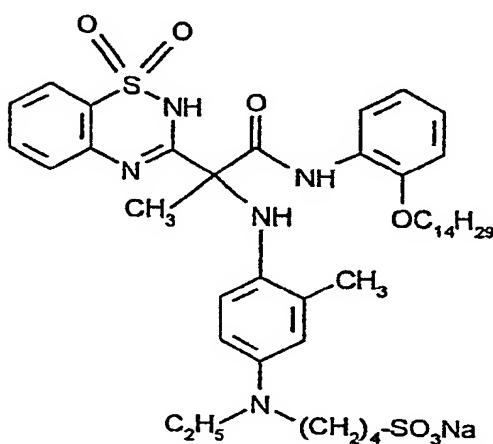
60

65

5  
21)

10

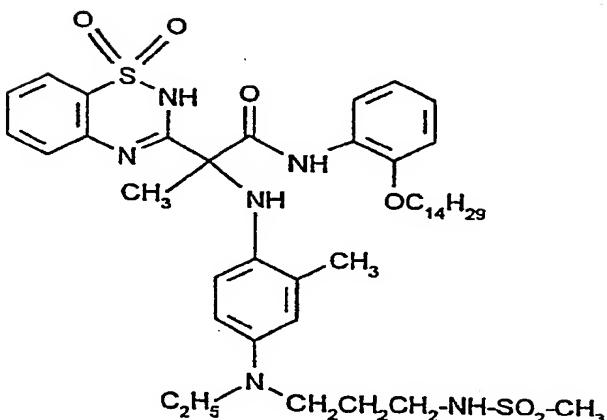
15

20  
22)

25

30

35

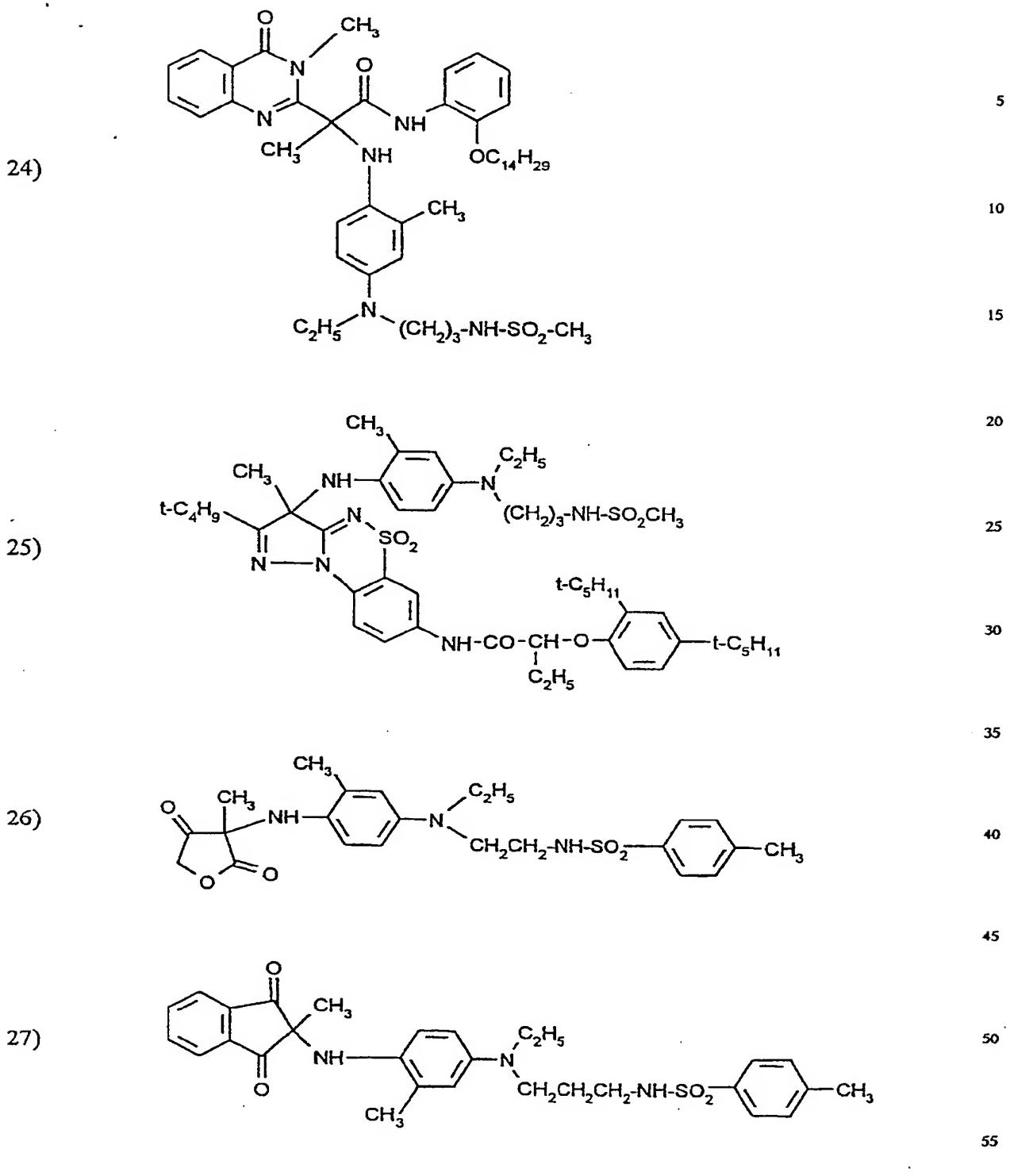
40  
23)

50

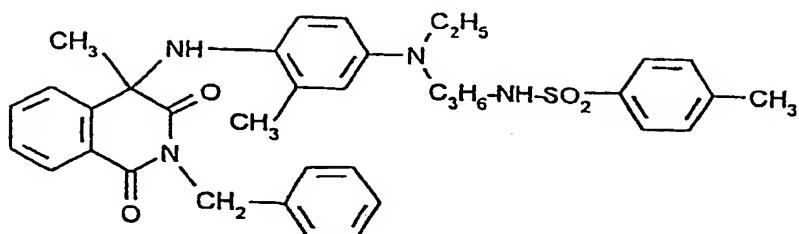
55

60

65



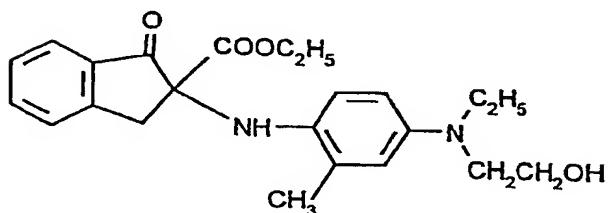
5 28)



10

15

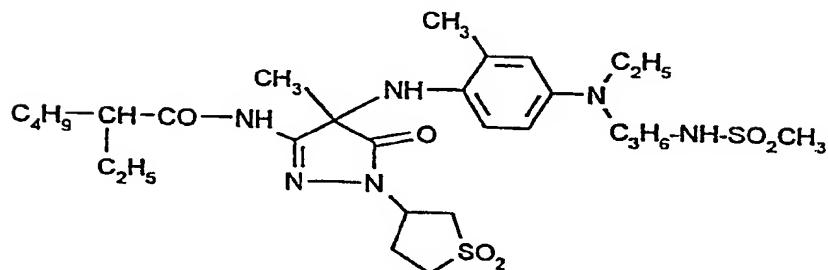
29)



20

25

30)

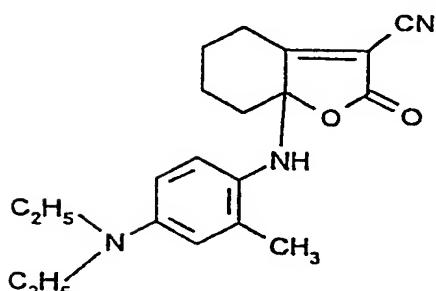


35

40

45

31)



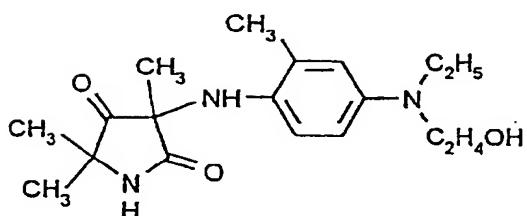
50

55

60

65

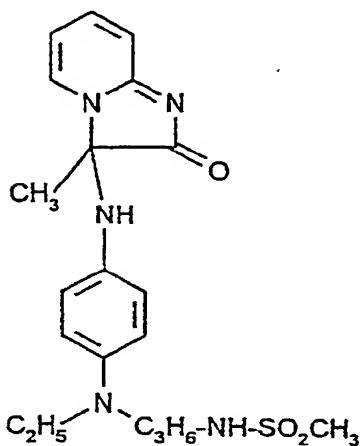
32)



5

10

33)



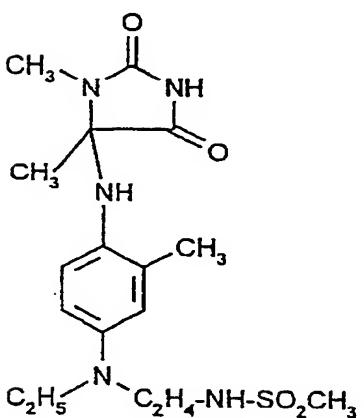
15

20

25

30

34)



35

40

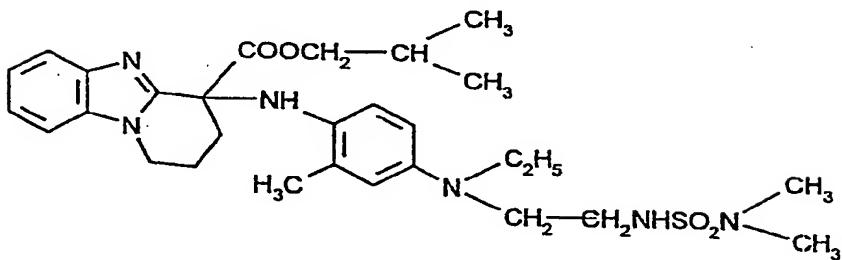
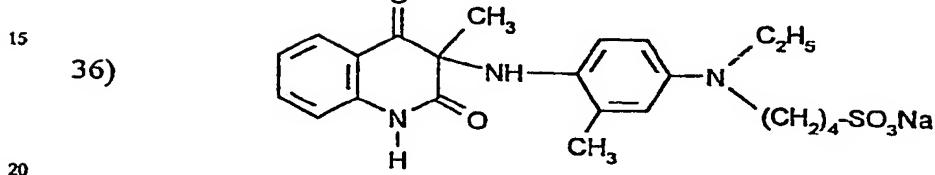
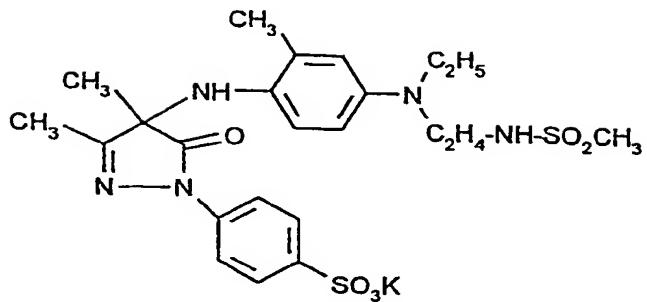
45

50

55

60

65



35 Herstellungs- und Anwendungsbeispiele maskierte Farbentwickler

Verbindung 35

40 Man trägt unter Stickstoff in 200 ml Wasser 11,4 g (0,044 mol) 1-(4-Sulfophenyl)-3,5-dimethylpyrazolone-5 und 12,4 g Farbentwickler CD-3 ein, gibt 26 g Kaliumcarbonat zu und trägt bei 25°C unter Rühren 12,2 g Diacetoxojodbenzol ein. Die Temperatur steigt auf 35°C, das Gemisch färbt sich deutlich dunkler. Man führt unter Stickstoff 4 Stunden nach und lässt zur Kristallisation drei Tage stehen. Man saugt das schwach bräunliche Pulver ab, wäscht mit 50 ml 15 gew.-%iger Kaliumacetatlösung und trocknet an der Luft.  
45 Ausbeute: 8 g graues, in Wasser gut lösliches und aus Isopropanol umkristallisierbares Pulver.

Verbindung 2

50 Man löst 20 g (0,1 mol) 1-Phenyl-3-ethyl-4-methylpyrazolone-5 in 100 ml Ethylacetat, gibt 25 g Farbentwickler CD-4 (Hydrochlorid) zu, unterschichtet nach Durchblasen mit Stickstoff mit 400 ml 20 gew.-%iger Kaliumcarbonatlösung und trägt 35 g Diacetoxojodbenzol ein. Nach 1 Stunde trennt man die Ethylacetatphase ab, trocknet mit wenig Magnesiumsulfat, dampft am Rotationsverdampfer ein. Der nach Verrühren mit wenig Acetonitril zurückbleibende Rückstand (30 g) wird ohne weitere Reinigung eingesetzt.

55 Anwendungsbeispiel 1

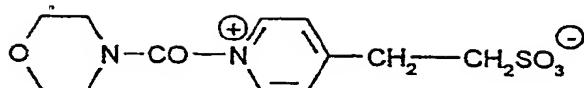
Einzelschicht 1

Auf einen polyethylenkaschierten Papierträger wird eine fotografische Schicht gegossen, die folgende Bestandteile enthält:

60 1,08 g Gelatine grünsensibilisierte Silberchloridemulsion mit 99,5% Chlorid und 0,5% Bromid, mittlere Korngröße 0,6 µm, entsprechend einem Auftrag von 0,45 g AgNO<sub>3</sub>.

Einzelschicht 2

65 Zusammensetzung wie in 1), jedoch enthält die Schicht zusätzlich 0,6 g Verbindung 35. Beide Schichten werden durch Auftrag einer wässrigen Schicht des Soforthärtungsmittels der Formel



5

gehärtet.

Die Schichten werden unter einem Keil belichtet und dem üblichen Papierverarbeitungsprozeß unterworfen, jedoch mit folgenden Abweichungen:

Prozeß 1: Typ RA 4

10

Prozeß 2: der Gehalt an Farbentwickler CD-3 wird auf ein Fünftel vermindert

Prozeß 3: der Entwickler enthält anstelle des Farbentwicklers CD-3 1,3 g Phenidon/1000 ml

Beide Schichten werden in allen drei Prozeßvarianten verarbeitet und hinter einem Grünfilter vermessen:

Schicht	Verarbeitung	Maximaldichte	Schleier	Empfindlichkeit	
Schicht 1	Prozeß 1	2,5	0,11	100 (Vergleich)	15
Schicht 2		2,5	0,14	105	20
Schicht 1	Prozeß 2	0,70	0,08	20	
Schicht 2		1,85	0,12	85	25
Schicht 1	Prozeß 3	0,02	0,10	-	
Schicht 2		1,65	0,15	85	30

Man erkennt aus den Ergebnissen, daß die Einlagerung eines weißgekuppelten Pyrazolonderivates dazu führt, daß bei Verminderung des Anteils an Farbentwickler auf 20% des ursprünglichen Wertes die sensitometrischen Daten nur geringfügig verändert werden. Die Prozeßsicherheit eines derartigen Materials kann als stark verbessert angesehen werden.

35

Man erkennt weiterhin, daß mit einem derartigen Material, das den Farbentwickler in Form eines oxidativ aktivierbaren Pseudoleukoverbindung enthält, auch in einem farbentwicklerfreien Prozeß brauchbare Farbbilder erhalten werden können, wenn der Entwickler geeignete Elektronentransfer-agentien enthält. Ein derartiges Material ist somit grundsätzlich für ein Farbverstärkungsverfahren geeignet, wobei zur Verarbeitung lediglich Alkali und ein Verstärkungsmittel, z. B. eine stabilisierte Wasserstoffperoxid-Additionsverbindung benötigt werden. Der erforderliche Farbentwickler kann in wasserlöslich maskierter Form eingesetzt werden.

40

#### Anwendungsbeispiel 2

45

Es wird ein dreischichtiger Papierversuchsaufbau mit unten liegendem Gelbguß hergestellt, bei dem im Vergleich A: die blauempfindliche Schicht wie üblich aufgebaut ist, der erfundungsgemäße Aufbau B: 0,35 g Verbindung 2 enthält: der erfundungsgemäße Aufbau C: 0,35 g Verbindung 26 der erfundungsgemäße Aufbau D: 0,35 g Verbindung 35 der erfundungsgemäße Aufbau E: 0,3 g Verbindung 21.

50

Alle 5 Versuchsmaterialien werden in

Prozeß 1 (Prozeß RA-4) mit einem typgemäßen Farbentwickler verarbeitet.

Prozeß 4: mit einem Farbentwickler verarbeitet, dessen pH-Wert durch Zugabe von Natriumdihydrogenphosphat um 0,4 pH-Einheiten vermindert ist. Man erhält folgende Ergebnisse:

55

60

65

	Aufbau	Maximaldichte gelb	Schleier	Empfindlichkeit
<b>Prozeß 1</b>				
5	Aufbau A:	2,2	0,11	100 Vergleich
10	Aufbau B:	2,2	0,15	100 erfindungsgemäß
15	Aufbau C:	2,1	0,13	90 erfindungsgemäß
20	Aufbau D:	2,2	0,14	80 erfindungsgemäß
25	Aufbau E:	2,1	0,12	85 erfindungsgemäß
<b>Prozeß 4</b>				
30	Aufbau A:	1,6	0,10	70 Vergleich
35	Aufbau B:	1,95	0,10	90 erfindungsgemäß
40	Aufbau C:	2,05	0,10	88 erfindungsgemäß
45	Aufbau D:	2,0	0,14	88 erfindungsgemäß
50	Aufbau E:	1,75	0,13	80 erfindungsgemäß

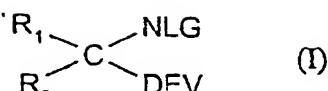
Das Beispiel zeigt, daß die besondere Empfindlichkeit der tiefstgelegenen Gelbschicht eines Colorpapiers gegen Verarbeitungsschwankungen, insbesondere gegen nicht ausreichende Regenerierung unter Abfall des pH-Wertes durch die Einlagerung von erfindungsgemäß maskierten und oxidativ aktivierbaren Farbentwickler-vorläufern stark vermindert werden kann.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung eines farbigen Bildes aus einem farbkupplerhaltigen Silberhalogenidmaterial durch chromogene Entwicklung, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklung in Gegenwart einer Verbindung der Formel (I) durchgeführt wird:



worin  
 $R_1$  und  $R_2$  zusammen mit dem C-Atom ein am C-Atom kupplungsfähiges System bilden,  
NLG eine vom C-Atom während des Kupplungsprozesses hydrolytisch nicht abspaltbare Gruppe ("Non-leaving group") und  
DEV einen Farbentwicklerrest ("Developer") bedeuten.  
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (I) im Entwicklerbad ist.  
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (I) im Silberhalogenidmaterial ist.  
4. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit wenigstens einer wenigstens einen Farbkuppler und wenigstens einer Silberhalogenidemulsion enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die wenigstens eine Silberhalogenidemulsionsschicht eine Verbindung der Formel (I)



5

enthält, worin  $R_1$ ,  $R_2$ , NLG und DEV die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzen.

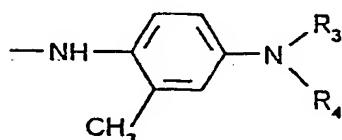
5. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß  $R_1$  und  $R_2$  zu einem Ring geschlossen sind.

6. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß NLG mit DEV zu einem hydrolytisch spaltbaren Ring geschlossen ist. 10

7. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß NLG mit  $R_1$  und  $R_2$  zu einem nicht hydrolytisch spaltbaren Ring geschlossen ist.

8. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß DEV der Rest eines N,N-disubstituierten p-Phenyldiamins ist. 15

9. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Patentanspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß DEV der Formel



20

25

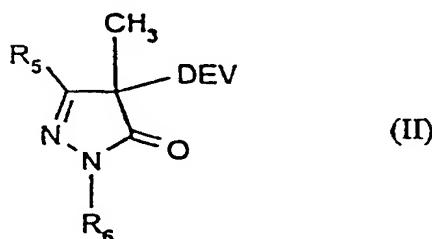
entspricht, worin

$R_3$  einen Alkylrest und

$R_4$  einen unsubstituierten oder substituierten Alkylrest bedeuten.

10. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (I) der Formel (II) entspricht, 30

30



35

40

worin

$R_5$  eine Alkyl- oder Acylaminogruppe und

$R_6$  eine Alkyl- oder Arylgruppe bedeuten, und

DEV die in Anspruch 4 genannte Bedeutung besitzt.

45

11. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (I) in der wenigstens einen Silberhalogenidemulsionsschicht in einer Menge von 5 bis 100 mMol/m<sup>2</sup>, vorzugsweise 10 bis 50 mMol/m<sup>2</sup> eingesetzt wird. 50

50

55

60

65